



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة بابل  
كلية التربية للعلوم الصرفة  
قسم الفيزياء

# دراسة الخصائص الطيفية لصبغة عضوية ليزيرية وحساب الكفاءة الكمية

بحث مقدم

الى مجلس قسم الفيزياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة بابل كجزء من متطلبات نيل  
درجة بكالوريوس تربية في علوم الفيزياء

من قبل الطالبة

**أميمة كاظم عبيد**

بإشراف

**أ. د. طالب محسن عباس الشافعي**

2023 م

1444 هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

( وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ قُلِ الرُّوحُ مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ

إِلَّا قَلِيلًا )

صدق الله العلي العظيم

سورة الاسراء

## الاهداء

الى من بلغ الرسالة وأدى الامانة، ونصح الامة، الى نبي الرحمة والنور سيدنا

محمد (صلي الله عليه واله وسلم)

الى من علمني العطاء بدون انظار، الى من احمل اسمه بكل افتخار

(والدي العزيز)

الى معنى الحنان والثاني، الى بسمته الحياة وس الوجود. الى من كان وعائها

س نجاحي وحنانها بلسر جرحي

(امي الحبيبة)

الى من حبهم يجري في عروقي يلهم بدكرهم فؤادي

(اخوتي)

الى من سرتنا سونا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والابداع

(زملائي)

الى الذين امدوني بالعلم والمعرفة والثقافة على مر أربع سنوات

(اساتذتي الاعزاء جميعا)

## الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين محمد (صلى الله عليه واله وسلم)، وبعد فاني احمد الله كثيرا واشكره شكرا وفيرا لما وفقني له واعانني في اتمام بحثي هذا وان اسجل اجلالا و عرفانا عظيمه شكري وامتناني لأستاذ (أ. د. طالب محسن عباس) المشرف على هذا البحث لما بذله من جهد علمي صادق، ولما غمرتني به من خلق علمي وتوجيهات مرشيدة كما ان شكري موجه الادارة كلية التربية للعلوم الصرفة بجامعة بابل قسم الفيزياء للمجهودات المبذولة من قبل اساتذتنا الكرام في الجامعة لتوفير أفضل بيئة للتدريس في افضل الأحوال التي تلائم طلبة العلم.

كذلك شكري وحببي الى اسرتي وبالأخص ابي واممي واخوتي لما قدموه من تعاون ومشقة وصبر اثناء الانشغال بالدراسة.

## Contents

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الفصل الأول - المقدمة	
2	مقدمة عامة	1-1
3	الصبغات الليزرية	2-1
4	الخصائص الفيزيائية الضوئية للصبغات العضوية	3-1
5	دراسة مستويات الطاقة للصبغات الليزرية العضوية	1-3-1
6	الانتقالات الاشعاعية	4-1
7	الفلورة	1-4-1
8	زمن عمر الفلورة	a1-4-1
10	الفسفرة	2-4-1
11	الانتقالات غير الاشعاعية	5-1
11	التحول الداخلي	1-5-1
11	العبور البيني	2-5-1
12	الفصل الثاني - الجزء النظري	
13	مقدمة	1-2
13	الخواص البصرية الخطية	5-2

13	الامتصاصية	1-5-2
14	معامل الامتصاص	2-5-2
15	النفاذية	3-5-2
15	معامل الانكسار	4-5-2
16	الانعكاسية	5-5-2
17	العوامل المؤثرة على الصفات الليزرية للصبغات	7-2
17	تأثير التركيب الجزيئي للصبغة	1-7-2
17	تأثير الشوائب	2-7-2
18	تأثير انتقال الشحنة	3-7-2
19	تأثير انتقال الطاقة	4-7-2
19	تأثير درجة الحرارة	6-7-2
20	تأثير التركيز	7-7-2
21	الفصل الثالث - الجزء العملي	
22	المقدمة	1-3
22	المواد المستخدمة في البحث	2-3
22	الصبغات العضوية المستخدمة	1-2-3
23	المذيبات المستخدمة	3-3
25	تحضير التراكيز المختلفة لمحاليل الصبغات	1-4-3

26	قياس طيف الامتصاص	5-3
27	قياس طيف الفلورة	6-3
28	الفصل الرابع - النتائج والمناقشة	
29	مقدمة	1-4
29	دراسة أطياف الامتصاص و الفلورة لمحلول (الفلورسين + الايثانول)	2-4
37	الاستنتاجات	10-4
38	المصادر	

## الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الخواص الفيزيائية الضوئية (أطياف الامتصاص والفلورة) لصبغة الفلورسين الليزرية وذلك عن طريق دراسة تأثير التركيز لمحلول (صبغة الفلورسين) المذابة في الايثانول بتركيزات مختلفة  $M (1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-5})$  على :

1- اطياف الامتصاص والفلورة .

2 - الخواص البصرية الخطية (معاملي الامتصاص والانكسار الخطيين) .

3 - العمر الزمني والنتاج الكمي للفلورة .

حيث لاحظنا ازاحة قمة طيف انبعاث الفلورة نحو الاطوال الموجية الاطول (red shift) وذلك بزيادة تركيز المحلول . أما قيمة معاملي الامتصاص والانكسار الخطيين تزداد بزيادة تركيز المحلول . ومن خلال النتائج تبين أن قيمة العمر الزمني للفلورة يقل بزيادة تركيز المحلول , ونقصان قيمة النتاج الكمي للفلورة بزيادة تركيز المحلول.



## **الهدف من البحث The Aim of Research**

تهدف هذه الدراسة إلى معرفة الخصائص الفيزيائية الضوئية (الامتصاص والفلورة) لصبغة عضوية ليزرية (صبغة الفلورسين) وذلك باستخدام مذبذب الايثانول للحصول على تركيز مختلفة لهذه الصبغة ودراسة تأثير التركيز على هذه الخصائص.

# الفصل الأول

## General Introduction (1-1) مقدمة عامة

تعد ليزرات الصبغة Dye lasers من الليزرات التي يتكون وسطها الفعال من محاليل مركبات معينة لصبغة عضوية متفلورة مذابة في سوائل مثل كحول اثيلي , أو كحول مثيلي , أو ماء [1]. إن ما يميز الصبغات الليزرية العضوية هي قابليتها على امتصاص مدى واسع من الطيف الكهرومغناطيسي وبذلك تبعث مدى واسع من الأطوال الموجية وبأطوال موجيه أكبر من تلك التي تم امتصاصها, إذ إن الإشعاع المرئي المنبعث من معظم الصبغات العضوية ساعد على استخدامها كأوساط فعالة في ليزرات الصبغة , والتي تعد أول ليزر قابل للتوليف (tuning) في منطقة الطيف المرئي , لأنها تمتلك طيف فلورة عريض , سوف يسمح للخروج الليزري بالتوليف في أية قيمة ضمن المدى الطيفي العريض , أي اختيار الطول الموجي المطلوب من بين الأطوال الموجية للانبعث الليزري والذي يحتوي على العديد منها , إذ إنها تبعث أطوال موجية في أي جزء من مناطق الطيف فوق البنفسجي (ultraviolet) , والمرئي (visible) , وتحت الحمراء القريبة (near-infrared) . إذ تنتج ليزرات الصبغة خرجاً ليزرياً , قابلاً للتنظيم على مدى الأطوال الموجية الواقعة (340 nm-1.2µm) , وحسب نوع الصبغة المستخدمة , وبسبب تغطيتها الواسعة للطيف فإن ليزرات الصبغة أصبحت تؤدي دوراً هاماً وامتزاجاً في التطبيقات المختلفة وتشمل ( دراسة الاطياف والكيمياء الفيزيائية) [2,3] . إذ إن الصبغات العضوية لها مواصفات تختلف عن تلك التي في المواد الصلبة والغازية المستخدمة في الأوساط الفعالة الليزرية , وإن كانت تشابه في تجانسها الأوساط الغازية لكنها أكثر تجانساً من الأوساط الصلبة , وكذلك لا توجد تعقيدات في صناعة ليزرات الصبغة لأنها ليست مواد بلورية . وتحتوي هذه الصبغات المتفلورة على تركيز عالٍ من الذرات النشطة لوحدة الحجم عند مقارنتها بالأوساط الغازية , كما لا يتعرض وسط الصبغة الفعال لأي تلف عند القدرات العالية التي تتطلب تركيزاً وضخاً أكبر [4] . أن ليزرات الصبغة هي من أنظمة المستويات الأربعة يتم إثارة وسطها الفعال بواسطة مصباح وميض أو ليزر آخر, وإن الطاقة الممتصة من قبل جزيئات الصبغة تنشأ التوزيع المعكوس من خلال تهيج الالكترونات إلى مستوي أعلى ويتبع التهيج فقدان بالطاقة الاهتزازية تجعل جزيئات الصبغة تتحرك إلى مستوي اهتزازي أوطئ من المستويات الالكترونية المثيجة. ويحدث الانبعث الليزري من المستويات الاهتزازية للمستويات الالكترونية الأرضية للصبغة. إن خصائص الضوء المستخدم في التهيج سيحدد خصائص شعاع الليزر المنبعث , ويمكن تشغيل الليزر في انماط الموجه المستمرة أو النبضية , إذا تم استخدام مصباح وميض لضخ ليزر الصبغة فسيكون نبض الحزمة مثل نبضة

المصباح وإذا تم ضخ الليزر بواسطة ليزر موجة مستمرة فتكون حزمة ليزر الصبغة كذلك مستمرة [5] .

## (1`-2) الصبغات الليزرية Laser Dyes

الصبغات الليزرية العضوية هي عبارة عن أنظمة من الجزيئات الكبيرة والمعقدة أي إنها مركبات هيدروكاربونية غير مشبعة تحتوي على أوامر ازدواجية مترافقة (conjugated double bonds) - من ذرات الكربون ، وكذلك من أوامر مفردة (single) ومزدوجة متناوبة ، الهيدروكربونات غير المشبعة تمتاز باحتوائها على عدة أنواع من الأوامر وهي أوامر مزدوجة (double) أو ثلاثية (triple) واحدة على الأقل ، وكذلك تحتوي على نوع من أوامر ( $\sigma$ ) وكذلك على نوع من أوامر ( $\pi$ ) التي لها تأثير على الخصائص الطيفية للمركبات المختلفة [6] . وإن الصبغات الليزرية هي إحدى أنظمة الكروموفور (chromophore) إذ تمتاز هذه الأنظمة بقدرة امتصاصية عالية في المنطقة المرئية (visible) والمنطقة فوق البنفسجية (ultraviolet) . تعود هذه الصبغات إلى إحدى الأصناف الآتية [7] :

1 - صبغات Polymethine وهذا النوع من الصبغات ينتج إشعاعاً ذا أطوال موجية طويلة ذات لون أحمر أو غير مرئي ضمن الأطوال الموجية فوق الحمراء ضمن المنطقة ذات الطول الموجي  $\mu\text{m}(1 - 0.7)$  .

2 - صبغات Xanthene إذ تبت إشعاعاً ضمن المدى المرئي ذا أطوال موجية بحدود  $\mu\text{m}(0.7 - 0.5)$  .

3 - صبغات Coumarin إذ تطلق إشعاعاً أزرق أو أخضر ذا أطوال موجية بين  $\mu\text{m}(0.5 - 0.4)$  .

4 - صبغات Scintillator إذ تطلق إشعاعاً ضمن مدى فوق البنفسجية ذا أطوال موجية  $\mu\text{m}(\lambda > 0.4)$  .

إن الصبغات (dyes) التي تستخدم كأوساط فعالة في ليزر الصبغة (dye Laser) يجب أن تتميز بالخصائص التالية [8]:-

- 1 - أن يتوفر لديها نتاج كمي عالٍ خلال الانتقالات الإشعاعية .
- 2 - أن يكون طيف امتصاص الصبغة متلائماً مع التوزيع الطيفي لمصدر الضخ .
- 3 - أن تمتلك هذه الصبغات مدى تنعيم واسع أي إنها يجب أن تمتلك حزم عريضة لطيف الانبعاث .
- 4 - أن هذه الصبغات المستخدمة يجب أن لا تولد المعقدات الجزيئية عند ذوبانها في المذيبات المختلفة أي أنها يجب أن تمتلك قابلية ذوبان عالية لعدد كبير من المذيبات .

### (1-3) الخصائص الفيزيائية الضوئية للصبغات العضوية :

#### Photo Physical Properties of Organic Dyes

من خلال بحوث كثيرة ولسنوات عديدة تمت دراسة الصفات الفيزيائية الضوئية (الامتصاص والانبعاث) للصبغات . ولتفسير هذه الصفات ووصف الفعل الليزري والعمليات الاشعاعية والغير اشعاعية ، لا بد أولاً من معرفة وفهم مخطط مستويات الطاقة للصبغة الليزرية.

#### 1- دراسة مستويات الطاقة للصبغات الليزرية العضوية

هنالك نوعين لمستويات الطاقة للصبغات الليزرية حسب حالة برم الالكترون . فإذا كان برم الالكترون متعاكساً (anti-parallel spin) والمجموع الجبري للبرم صفراً ( $S=0$ ) والتعددية (multiplicity) تكون مساوية للواحد فإن مستويات الطاقة للحالة الأرضية الالكترونية ( $S_0$ ) ، والحالات الالكترونية المثيجة ( $S_1, S_2, \dots$ ) لجزيئة الصبغة فإنها من النوع الأول هي مستويات الطاقة الفردية (single state) . أما النوع الثاني فإن مستوياته تنشأ عندما يكون برم الزوج الالكتروني متوازيًا (parallel spin) والمجموع الجبري للبرم واحد ( $S=1$ ) فإن مستويات الطاقة هي من نوع المستويات الثلاثية (triple state) ( $T_1, T_2, \dots$ ) . إذ تكون الطاقة للمستويات الثلاثية أوطى من طاقة المستويات الأحادية المقابلة لها ، كما موضح في الشكل (2-1) [6,1] .

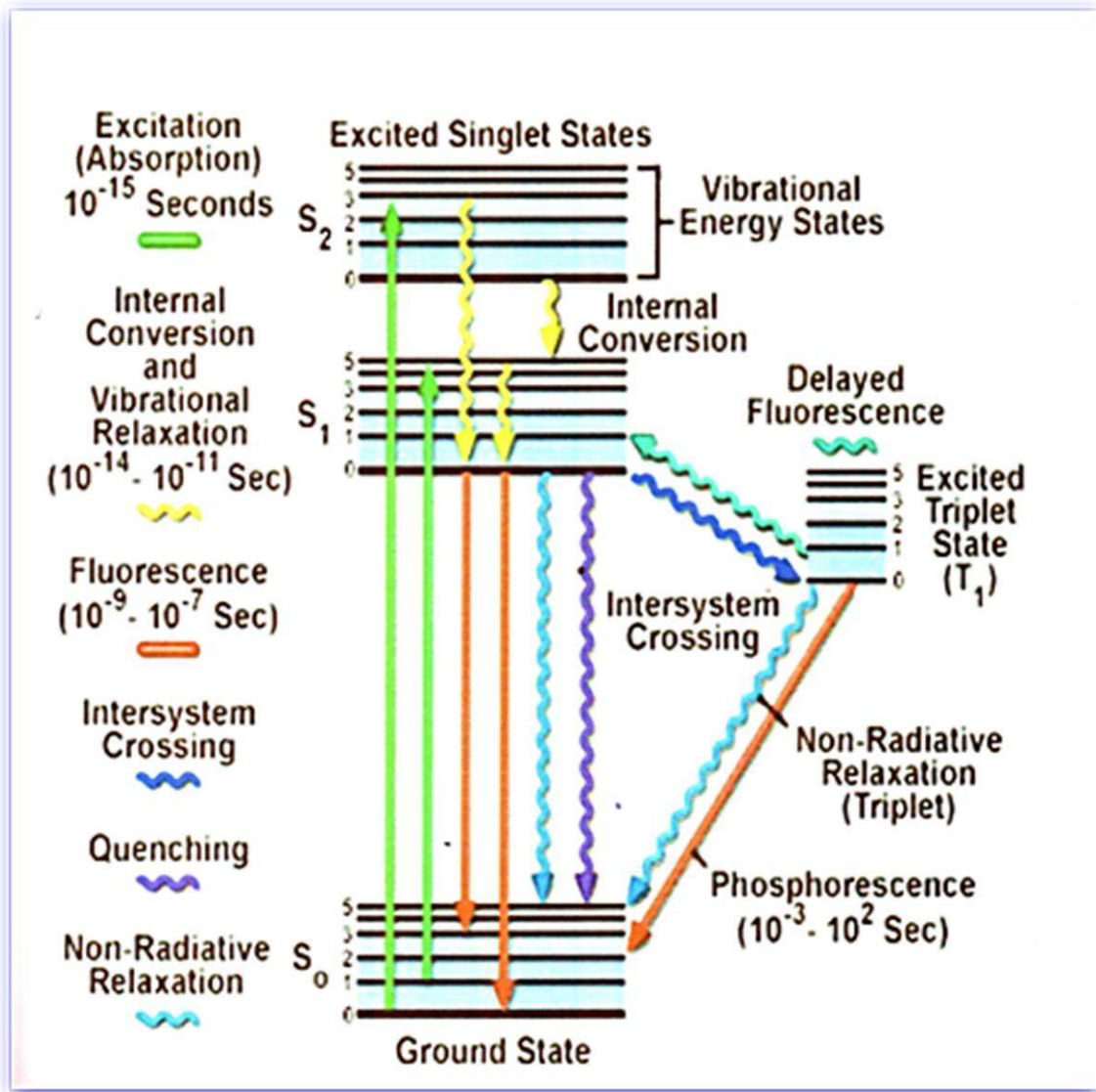
وتقسم الحالات الاحادية والثلاثية إلى مستويات طاقة اهتزازية (vibrational) ، ودورانية (rotational) ، إذ نجد فرق الطاقة بين الحالات الإلكترونية بحدود ( $20000 \text{ cm}^{-1}$ ) في حين يصل إلى حدود ( $1500 \text{ cm}^{-1}$ ) بالنسبة للمستويات الاهتزازية ، أما للمستويات الدورانية فتكون بحدود  $15 \text{ cm}^{-1}$  [12] إن الإلكترون في المستوى الأرضي ( $S_0$ ) يمتلك أقل طاقة ويكون برم الزوج الإلكتروني الأرضي متعكساً [23]. وتنتقل جزيئات الصبغة العضوية من المستويات الأوطى طاقة ( $S_0$ ) إلى أحد المستويات الأعلى طاقة للحالة الاحادية المتهيجة (singlet state) في المستويات الاهتزازية وذلك عند امتصاصها للضوء الساقط عليها . وحسب مقدار التهيج الاهتزازي والدوراني للجزيئة يتم تحديد مديات الطاقة لهذه الانتقالات [13,14] . العملية الليزرية تتضمن انتقالات ضرورية منها عملية الفلورة (fluorescence) وتحدث في المستويات الأحادية الإلكترونية المتعددة بين الحالتين ( $S_0$ ) و ( $S_1$ ) ، إذ تبدأ العملية الليزرية بامتصاص الاشعاع من مصدر الضخ إذ إن الطاقة التي تقوم جزيئات الصبغة بامتصاصها تعمل على تهيج الجزيئات من المستوى الأرضي ( $S_0$ ) إلى المستويات القريبة من قمة الحزمة المتهيجة ( $S_1$ ) . وحسب النظرية الكمية فإن طاقة الفوتون الممتص تعطى بالعلاقة التالية [15] :-

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (1 - 2)$$

$\nu$  : التردد للفوتون الممتص والذي يتناسب مع فرق الطاقة  $\Delta E$  بين مستوي الانتقال .

$\lambda$  : طول موجة الفوتون الممتص ,  $c$  : سرعة الضوء في الفراغ .

الجزيئات المتهيجة للصبغة هذه تميل للعودة إلى مستوى ذي حالة أكثر استقراراً ويكون ذلك بنوعين من الانتقالات الاشعاعية (radiative transition) والانتقالات اللاشعاعية (radiative non - transition) فالانتقالات الاشعاعية تتضمن ( الفلورة والفسفرة) المصحوبة بانبعثات طاقة ، أما الانتقالات اللاشعاعية فتتضمن (التحول الداخلي ، والعبور البيني) . كما يوضحها مخطط جابلونسكي في الشكل (1-1)



الشكل (3-1) مخطط جابلونسكي للعمليات الطيفية [15].

#### 4-1 الانتقالات الإشعاعية Radiative Transition

وهي العمليات التي يرافقها انبعاث فوتون بسبب انتقال الجزيئة المتهيجة من المستوي المتهيج إلى إحدى مستويات الحالة الأرضية الأوطى , وتشمل :-

a- الفلورة (fluorescence) . b - الفسفرة (phosphorescence) .

## 1-الفلورة Fluorescence

وهي عملية انتقال مشع ( مباشر ) للجزيئة تتم بين المستويات ذات التعددية نفسها (multiplicity) , وتحدث الفلوره عند الانتقال بين المستوى الاهتزازي للحالة الالكترونية المتهيجة الاولى ( $S_1$ ) إلى أي من المستويات الاهتزازية للحالة الالكترونية الارضية ( $S_0$ ) وتتحدد الفلوره ب زمن العمر  $\tau$  (lifetime) ، ويكون بحدود ( $10^{-9}$ ) ثانية لجزيئات الصبغة العضوية [16] . إلا أن بعض المركبات العضوية يحدث فيها انبعاث الفلورة من أوطأ مستوى للحالة الالكترونية المتهيجة الثانية ( $S_2$ ) إلى أي من المستويات الاهتزازية للحالة الأرضية ( $S_0$ ) وذلك بسبب أن فجوة الطاقة ( $S_2 - S_1$ ) كبيرة لهذه المركبات العضوية وبسبب هذا يحصل نقصان في معدل التحول الداخلي من  $S_2$  إلى  $S_1$  [17] . إن التركيب الجزيئي للصبغات العضوية له أهمية في كفاءة الفلورة حيث تزداد في الجزيئات ذات التركيب الصلب (rigid Structure) وكذلك عند امتلاك الجزيئة لفاصل طاقة بين المستويين  $S_1$  و  $T_1$  إذ يؤدي ذلك إلى نقصان في معدل العبور البيني (inter System Crossing) . وإن طيف الفلورة يحدث بسبب امتصاص الجزيئة للفوتون الساقط عليها وانتقالها إلى المستويات الالكترونية المتهيجة العليا لكن هذه الجزيئات بطبعها تميل إلى الاستقرار لذلك تعود إلى المستوي المتهيج الأول أما على شكل طاقة حرارية أو طاقة اهتزازية , وعند عودة الجزيئات إلى المستويات الابتدائية المستقرة فأنها تبعث فوتون , بحيث أن طاقة الاشعاع المنبعث تلقائياً تكون أقل من طاقة التهييج , والطول الموجي المنبعث أطول من الطول الموجي المتهيج [6] . بعد امتصاص الجزيئة للضوء المنبعث من مصدر خارجي فإنها تنتقل إلى أحد المستويات الاهتزازية للحالة الالكترونية المتهيجة ( $S_n$ ) ونتيجة اصطدامها بالجزيئات المجاورة لها ( إذا كان الوسط كثيفاً – Condensed Phase ) مما يؤدي إلى فقدانها جزءاً من طاقتها الاهتزازية فتتهبط إلى اوطأ مستوي للحالة الاحادية المتهيجة ( $S_1$ ) ومن هذا المستوي تنتقل اشعاعياً إلى أحد المستويات الاهتزازية للحالة الارضية ( $S_0$ ) ، وتحدث هذه العملية بسرعة فائقة وتستغرق أزمنة قصيرة جداً [18] . وأن زمن الانتقال الإشعاعي من المستوي الاهتزازي الاوطأ للحالة الالكترونية المتهيجة ( $S_1$ ) إلى أحد المستويات الاهتزازية للحالة الأرضية ( $S_0$ ) ويعود النظام إلى حالته الأولى بعد انقضاء هذه المدة الزمنية ، يسمى زمن عمر الاشعاع ( radiative lifetime –  $\tau_{FM}$  ), والذي يعرّف على أنه مقلوب احتمالية الانتقال الإشعاعي (  $K_{FM}$  ) بوحدة : [17] ( $\text{sec}^{-1}$ )



$$\tau_{FM} = \frac{1}{K_{FM}} \dots \dots \dots (1-3)$$

وبسبب وجود العمليات غير الإشعاعية المتنافسة مع احتمالية الانتقال الإشعاعي ( $K_{FM}$ ) فإنها سوف تقلل عدد الجزيئات المؤهلة لانبعاث الفلورة ، لذلك فإن احتمالية الانتقال الكلية ( $K_F$ ) ستكون عبارة عن مجموع احتمالات الانتقالات المشعة وغير المشعة أي [19,20] :

$$\tau_F = \frac{1}{K_{FM} + \sum K_d} = \frac{1}{K_F} \dots \dots \dots (1-4)$$

إذ ( $\sum K_d$ ) يمثل مجموع ثوابت المعدل الزمني (rate constant) للعمليات غير الإشعاعية (deactivation) لأوطأ مستوى طاقة اهتزازي للحالة الاحادية المتهيجة ( $S_1$ ). أما زمن عمر الفلورة ( $\tau_F$ ) فهو عبارة عن الزمن الفعلي للفلورة والذي يكون مساوياً إلى مقلوب مجموع ثوابت جميع العمليات غير الإشعاعية والإشعاعية التي تسبب فقدان الطاقة للحالة ( $S_1$ ) [28,21] :

$$\tau_F = \frac{1}{K_{FM} + K_{IC} + K_{ISC}} \dots \dots \dots (1-5)$$

حيث أن :

( $K_{IC}$ ) يمثل ثابت معدل التحول الداخلي.

( $K_{ISC}$ ) يمثل ثابت معدل العبور البيني.

وإن زمن عمر الفلورة ( $\tau_F$ ) يمكن إن يمثل زمن العمر الرئيسي لحالة التهيج ، و هناك علاقة تربط شدة الفلورة مع زمن عمر الفلورة ( $\tau_F$ ) وهي [17] :

$$I = I_0 \exp(-t / \tau_F) \dots \dots \dots (1-6)$$

إذ ( $I$ ) تمثل شدة الفلورة عند الزمن ( $t$ )، و ( $I_0$ ) تمثل أعلى شدة تفلور و ( $t$ ) الزمن بعد توقف التهيج مباشرةً . كما يمكن حساب العمر الزمني للفلورة ( $\tau_F$ ) من مركب قياسي معلوم العمر الزمني له وكذلك المساحة تحت المنحني كما في العلاقة التالية وهي المعادلة التي اعتمدت في اجراء الحسابات في هذا البحث [17]:

$$\tau_F = \frac{a \times \tau_{fRB}}{a_{RB}} \dots \dots \dots (1-7)$$

إذ أن  $\tau_{fRB}$  يمثل العمر الزمني للمركب القياسي وهو الرودامين B وقيمته ns (3.230) عند التركيز  $M (10^{-4})$  و  $a_{RB}$  هي المساحة تحت منحنى الفلورة للرودامين B وقيمتها  $cm^{-1} (117.6)$   $a$  تمثل المساحة تحت المنحنى للمركب المطلوب في هذا البحث .

و هناك علاقة تربط احتمالية الفلورة و معامل الاخماد المولاري ( $\epsilon(v)$ ) و هي [29] :

$$K_{FM} = \frac{1}{\tau_{FM}} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 (v'^2) \int \epsilon(v') dv' \dots \dots \dots (1-8)$$

وتسمى هذه العلاقة بعلاقة (bowen – wokes) ، و عليه فإن وحدة ( $K_{FM}$ ) هي ( $sec^{-1}$ ). إن قيمة ( $\tau_{FM}$ ) في المعادلة (1-7) هي للحالة المثالية من الغياب الخامد التام وعندما يكون الناتج الكمي للفلورة ( $\Phi_F$ ) هو وحدة واحدة (unity)، لذلك فإن هذه القيمة نحصل عليها نظرياً من قسمة القيمة التجريبية او الفعلية للفلورة ( $\tau_F$ ) على الناتج الكمي للفلورة ( $\Phi_F$ ) أي إن :

$$\tau_{FM} = \frac{\tau_F}{\phi_F} \dots \dots \dots (1-9)$$

وإن ( $\Phi_F$  - quantum yield) يمثل الناتج الكمي للفلورة وهو عبارة عن النسبة بين احتمالية الانتقال الاشعاعي ( $K_{FM}$ ) إلى مجموع عمليات فقدان الطاقة للحالة الاحادية عند ظروف معينة من درجة الحرارة و المحيط [4] ، وهذه القيمة هي ثابت فيزيائي خاص بكل نوع من الجزيئات المتهيجة ، أو هو النسبة بين الطاقة الكلية المنبعثة إلى كمية الطاقة الممتصة [33,30,21]:

$$\phi_F = \frac{K_{FM}}{K_{FM} + K_{IC} + K_{ISC}} = \frac{K_{FM}}{K_{FM} + \sum K_d} \dots \dots \dots (1-10)$$

وكما قلنا سابقاً عند الغياب التام للخامد أو التفاعلات الكيميائية وفإن الناتج الكمي للفلورة ( $\Phi_F$ ) يساوي :

$$\phi_F = K_{FM} \tau_F = \frac{\tau_F}{\tau_{FM}} \dots \dots \dots (1-11)$$

وبالإمكان أيضاً حساب الناتج الكمي للفلورة ( $\Phi_F$ ) من أيجاد النسبة بين مساحة طيف الفلورة إلى مساحة طيف الامتصاص، كما مبين في المعادلة (1-12) [30] :

$$\phi_F = \frac{\int F(v') dv'}{\int \epsilon(v') dv'} \dots \dots \dots (1-12)$$

وقد لوحظ إن النتائج الكمي للفلورة لعدة مركبات يعتمد على الطول الموجي المستعمل في التهيج [27] وعلى درجة الحرارة ، إذ يزداد الناتج الكمي للفلورة عندما تقل العمليات غير الإشعاعية وعندما تقل درجة الحرارة أي إن التناسب بينهما عكسي [13].

إن قيم الناتج الكمي للفلورة تتراوح ما بين (0.1 – 1.0) وعليه تكون دائماً قيمة زمن عمر الفلورة ( $\tau_F$ ) أقل بكثير من زمن عمر الاشعاع ( $\tau_{FM}$ ) بسبب العمليات غير الإشعاعية المنافسة لعملية الفلورة كما وإن التركيب الجزيئي المستوي (planar) والصلد (rigidity) هو المفضل في الحصول على كفاءة فلورة عالية [6] .

وإن لزوجة المذيب تؤثر أيضاً على الناتج الكمي للفلورة ، فعندما تكون لزوجة المذيب واطئة فإن الناتج الكمي للفلورة يكون واطئاً وبالعكس إذا كانت لزوجة المذيب عالية لأنها ستعمل على منع جزيئات الصبغة من الوصول إلى الاتزان الحراري بسبب تقليل الحرية الداخلية لحركة جزيئات الصبغة لأن كثافة (عدد) جزيئات المذيب المحيطة بالصبغة تكون كبيرة و بالتالي يزداد الناتج الكمي للفلورة [13] .

## 2- الفسفرة Phosphorescence

حسب قوانين الميكانيك الكمي فإن هذه العملية غير مسموحة (انتقالات غير مباشرة) لأنها تحدث بين المستويات المختلفة التعددية (different multiplicity) , إذ تتطلب تغير في البرم المغناطيسي لإلكترون العائد إلى المستويات الاحادية . وتحدث الفسفرة عند انتقال جزيئات الصبغة من اوطاً مستوى اهتزازي للمستويات الثلاثية  $T_1$  إلى المستويات الاهتزازية المختلفة  $S_0$  . وبما أن الطاقة للمستويات الاحادية ( $S_0$ ) أعلى من الطاقة للمستويات الثلاثية ( $T_1$ ) لذلك فإن طيف الفسفرة يلاحظ عند أطوال موجية أطول من طيف الفلوره [33] . إن العمر الزمني المقاس (life-time) للفسفرة ( $\tau_F$ ) طويل نسبياً ( $1 \times 10^{-4}$  msec) . إن عملية الفسفرة تتأثر سريعاً بعمليات التصادم عند درجات الحرارة الواطئة . ومن خصائص الفسفرة أن الانبعاث يستمر بعد إزالة مصدر التهيج بسبب العمر الزمني الطويل للمستوى الثلاثي [34] . لذلك فإن عملية الفسفرة هي عملية غير مناسبة للفعل الليزري .

انتقالات غير مشعة للجزيئات الصبغة يحصل فيها تبدد الطاقة وتقسّم إلى :

- a- التحول الداخلي (IC) Internal Conversion .
- b- العبور البيني (ISC) Inter System Crossing [35] .

### 1-التحول الداخلي Internal Conversion

وهي عملية انتقال مباشر تحدث بين المستويات ذات التعددية الواحدة أي بين المستويات الإلكترونية المتهيجة الثلاثية ( $T_1$ ) أو بين المستويات الإلكترونية المتهيجة الاحادية ( $S_0$ ) وبزمن قصير جداً أقل من ( $10^{-11}$ ) ثانية . وتفقد الجزيئة المتهيجة طاقتها على شكل طاقة حرارية وذلك بالتصادم مع جزيئات المذيب . ولذلك بسبب هذه الانتقالات يحدث انخفاض في قيمة الكفاءة الكمية للفلورة في المركبات العضوية أي إن عملية التحول الداخلي لا تمنع حدوث الفعل الليزري لكنها تخفض من كفاءة الليزر، لذلك تفضل الصبغات الليزرية ذات معدلات التحول الداخلي الواطئة ، أي التي لها كفاءة فلورة عالية [26,36] , تعتمد عملية التحول الداخلي على طبيعة المذيب الذي أذيت به الصبغة العضوية وعلى خصائص المذيب وكذلك على التركيب الجزيئي للمادة العضوية المستخدمة [37] .

### 2- العبور البيني Inter System Crossing

وهي عملية انتقال الكترونية غير مباشرة تحدث بين المستوى الأحادي المتهيج ( $S_1$ ) والمستوى الثلاثي المتهيج ( $T_1$ ) أو من المستوى الإلكتروني المتهيج ( $S_2$ ) إلى المستوى الثلاثي المتهيج ( $T_1$ ) (أي الانتقال بين تعددية مختلفة) أي إن هذا الانتقال غير مسموح به حسب قوانين الميكانيك الكمي [21] . أن عملية العبور البيني بطيء نسبياً ( $10^{-7}$  sec) وتحدث بسبب كون فجوة الطاقة بين المستويين صغيرة جداً [23] . أن عملية العبور البيني تقلل من التوزيع العكسي وبالتالي التقليل من عامل الريح وذلك بسبب الامتصاص المرتبط بالعمليات الثلاثية - الثلاثية ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) إذ يكون قوياً لدرجة تكفي لكبت (quench) أو منع حدوث انبعاث الليزر [37] . إن كلا العمليتين ( التحول الداخلي والعبور البيني ) تؤثر على كفاءة الليزر وللتخلص من تأثيراتهما يتم اللجوء إلى عمليات التبريد .

# الفصل الثاني

## (2-1) المقدمة

يتناول هذا الفصل تعريف الخواص البصرية الخطية ( الامتصاصية و معامل الامتصاص والنفذية والانعكاسية ومعامل الانكسار), وأيضاً تناول الفصل العوامل المؤثرة على الخواص الفيزيائية الضوئية للصبغات .

## (2-2) الخواص البصرية الخطية Linear optical properties

إن التفاعل الحاصل بين طبيعة وتوزيع الشحنات داخل المادة ( الالكترونية ، جزيئية او ايونية) والأشعة الكهرومغناطيسية الساقطة على المادة تؤدي إلى ظهور الخواص البصرية للمواد [83] . إن عدد من العمليات يمكن أن يحدث عند سقوط شعاع كهرومغناطيسي على المادة وتفاعلهما معاً , حيث جزء من الإشعاع الضوئي يتحول إلى حرارة وذلك بامتصاصه (absorbed) من قبل المادة , أما الجزء الاخر يدعى بالإشعاع النافذ (transmitted) إذ يمر مداخل المادة دون فقدانه الطاقة , أما الجزء المتبقي من الإشعاع الضوئي ينعكس من سطح المادة (reflected) [82] . للحصول على معلومات عن التركيب الداخلي للمادة وطبيعة اواصرها يجب معرفة النفذية والامتصاصية والانعكاسية للشعاع الكهرومغناطيسي الساقط على المادة , فمثلا حزم الطاقة ونوعية الانتقالات داخل المادة يتم التعرف عليها بدراسة الطيف فوق البنفسجي (ultraviolet) , أما لمعرفة مجال التطبيقات العملية التي تستخدم فيها المواد يجب دراسة الطيف المرئي (visible) [81].

### 1- الامتصاصية Absorbance

إن الكمية الرياضية التي تربط كثافة الجسيمات (التركيز ) في العينة وسمك العينة (طول المسار البصري ) هي الامتصاصية (A) أو الكثافة البصرية ( optical density ) .

$$A = \log(I_0 / I) \dots \dots \dots (2-7)$$

حيث I : هي شدة الضوء عند طول الموجة  $\lambda$  الذي يمر خلال العينة ( شدة الضوء النافذ) ، و  $I_0$  : هي شدة الضوء قبل دخوله إلى العينة أو شدة الضوء الساقط .

يسبب امتصاص المادة للأشعة الساقطة نشاطاً إلكترونياً قد يؤدي إلى تفكك جزيئاتها إذا كانت قيمة الطاقة الممتصة أكبر من قيمة تفكك إحدى الأواصر أو انتقالها إلى مستوى طاقة أعلى إذ إن احتمالية الامتصاص تزداد بزيادة تركيز المادة في مستوى الطاقة الواطئ وبزيادة عدد فوتونات الأشعة

الساقطة [81]. إن احتمالية امتصاصية الفوتون تتناسب طردياً مع تركيز الجزيئات الممتصة في العينة وسمك النموذج (طول المسار البصري)، حسب قانون بير – لامبرت الذي هو علاقة تجريبية تربط امتصاص الضوء بخصائص المادة التي يعبر الضوء من خلالها . وينص القانون أن عدد الجزيئات الماصة في المادة تتناسب طردياً مع جزء الإشعاع الممتص المار من خلالها فإذا مرت الإشعة في محلول معين فإن كمية الضوء الممتص أو النافذ تكون دالة أسية لتركز المذاب . وكما في المعادلة التالية :

$$I = I_0 e^{-\alpha_{op} C_m L} \dots \dots \dots (2-8)$$

إذ إن  $\alpha_{op}$  : تمثل معامل الامتصاص البصري . و  $L$  : طول المسار البصري و  $C_m$  : التركيز المولاري . ويمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي :

$$\ln I_0/I = \alpha_{op} C_m L = A \dots \dots \dots (2-9)$$

إذ يمكن تطبيق قانون بير – لامبرت ( Lambert – Beer Law ) في مختلف المناطق الطيفية كالأشعة فوق البنفسجية والمرئية وغيرها بشرط ان يكون الاشعاع المستخدم أحادي اللون (monochromatic light) [96] .

## 2-معامل الامتصاص Absorption Coefficient

يمكن تعريف معامل الامتصاص على أنه نسبة التناقص في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون (hv) وعلى خواص المادة [94] . وحسب قانون بير- لامبرت فإن معامل الامتصاص هو:

$$\text{Log} ( I_0 / I ) = 2.303 A = \alpha_0 d \dots \dots \dots (2-10)$$

$$\alpha_0 = 2.303 A / d \dots \dots \dots (2-11)$$

إذ تمثل  $d$  : السمك وقيمته (1 cm) .

### 3-النفاذية (T) Transmittance

تعرف النفاذية للوسط (transmittance –T) على أنها " النسبة المئوية لشدة الضوء النافذ (I) إلى شدة الضوء الساقط (I<sub>0</sub>) " ، أو أنها " طاقة الإشعاع النافذ من الوسط إلى طاقة الإشعاع الساقط عليه " أي [80] :

$$T = ( I / I_0 ) \dots\dots \dots\dots (2-12)$$

واستنادا إلى قانون بير- لامبرت فإن النفاذية تتناقص كلما زاد التركيز المولاري C<sub>m</sub> وطول المسار البصري L الذي يمر خلاله الضوء [74] . أما نفاذية الوسط ترتبط بامتصاصية المحلول (Absorbance –A) بالعلاقة الآتية :

$$A = -\log (1/ T) = -\log ( I / I_0 ) = \log ( I_0 / I ) \dots\dots \dots\dots (2-13)$$

و من هذه العلاقة نلاحظ إن النفاذية T تزداد كلما قلت امتصاصية A الوسط .

### 4-معامل الانكسار (n) Refractive Index

ينتقل الضوء بجميع أطواله الموجية بأقصى سرعة له خلال الفراغ وهي كمية ثابتة وتقل هذه القيمة في أي وسط آخر , كما إنها تتغير في الاوساط المادية باختلاف الاطوال الموجية .

وتعرف النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في أي وسط معين لطول موجة معينه بمعامل الانكسار الوسط لتلك الموجة .

$$n = c / v \dots\dots \dots\dots (2-14)$$

حيث c : سرعة الضوء في الفراغ و v : سرعة الضوء في الاوساط المادية .

إن معامل الانكسار غير ثابت ويعتمد على طول الموجة الكهرومغناطيسية . بالإضافة لبعض المواد يختلف معامل الانكسار وفق اتجاه تقدّم الموجة الكهرومغناطيسية في المادة ، وتستعمل هذه المواد لتغيير اتجاه استقطاب تلك الأمواج [94]. إن معامل الانكسار يبين مدى تأثر المادة بالأمواج الكهرومغناطيسية . عند سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية على مادة ما فإنها تعمل على ازاحة الشحنات في المادة عن مواقعها الاصلية مولده بذلك ثنائي قطب فاذا كان (v) هو تردد المجال الكهربائي المتناوب والتابع للموجة الكهرومغناطيسية الساقطة فإن الاستقطاب الكهربائي للجزيئة سوف يتذبذب بنفس التردد ( v ) , وإن جزء من طاقة الموجة الساقطة سوف يتحول إلى طاقة



اهتزازية لثنائي القطب الكهربائي المتولد , وبذلك تنقص سعة الموجة الساقطة , وعلى فرض أن الفقدان في الطاقة يسبب تذبذب الثنائيات بشكل قليل , إلا أن فعل التأخير الحاصل في إعادة الإشعاع سيقلل من سرعة الضوء , ومن ثم يقال إن المادة تمتلك معامل الانكسار ( $n$ ) كما في المعادلة (2-15) [72] . ومن هنا يتضح إن الاستقطاب في المادة بفعل سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية عليها مقياس لمعامل الانكسار لهذه المادة , فكلما كان الاستقطاب كبيراً كان فعل التأخير أكبر وكلما كانت سرعة الضوء في المادة أصغر كلما كان معامل الانكسار أكبر , والمواد التي لا تمتلك استقطاب لا تمتلك أي تأخير في إعادة الضوء , وبالتالي فإن معامل انكسارها ( $n=1$ ). وفي أغلب الحالات يكون معامل الانكسار أكبر من الواحد وقيمه تتناسب مع كثافة الوسط , كلما ازدادت كثافة الوسط كلما زاد معامل الانكسار للمادة . كما ليس لمعامل الانكسار وحده تميزه . كما يمكن الحصول على معامل الانكسار من خلال المعادلة التالية وهي المعادلة التي اعتمدها في اجراء الحسابات في هذا البحث بعد إدخالها في برنامج حاسوبي :

$$n = \left( \frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{R+1}{R-1} \right) \dots \dots \dots (2-15)$$

ويمكن حساب الانعكاسية  $R$  ومعامل الامتداد  $K$  من المعادلات التالية بعد ادخالها في برنامج حاسوبي .

$$R + T + A = 1 \dots \dots \dots (2-16)$$

$$K = \frac{\alpha_0 \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (2-17)$$

## 5-الانعكاسية (R) Reflectance

الانعكاس في الضوء هو ارتداد الضوء الساقط على سطح يفصل بين وسطين مختلفين في الكثافة الضوئية , وتعرف الانعكاسية بانها الطاقة للضوء المنعكس , كما في المعادلة التالية :

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \dots \dots \dots (2-18)$$

وتعرف الانعكاسية النوعية  $R_s$  (Specific Reflection) بأنها نسبة طاقة الضوء المنعكسة إلى طاقة الضوء الساقطة. وتعطى بالعلاقة الآتية [82] :

$$R_s = \frac{1}{\rho} \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \dots \dots \dots (2 - 19)$$

حيث وتسمى العلاقة التي تربط الكثافة ( $\rho$ ) والوزن الجزيئي ( $M$ ) بالانعكاسية المولارية (molar reflection) وتعرف على أنها حاصل ضرب الانعكاسية النوعية في الوزن الجزيئي. حسب العلاقة الآتية .

$$R_m = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \cdot \frac{M}{\rho} \dots \dots \dots (2 - 20)$$

### 2-3) العوامل المؤثرة على الصفات الفيزيائية الضوئية للصبغات

#### Parameters Effect on Laser Properties of Dyes

هناك عدد من العوامل كالتركيب الجزيئي للصبغة ، وتأثير التركيز ، وتأثير التجمعات.... الخ , تؤثر على الصفات الليزرية للصبغات والتي تشمل صفات الامتصاص والانبعاث والكفاءة الكمية ورجح الليزر ... الخ .

#### 1-تأثير التركيب الجزيئي للصبغة

يؤثر التركيب الجزيئي للصبغة على الطول الموجي لليزر ، بصورة مشابهة لتأثيره على الطول الموجي لقمة طيف الفلوره ، حيث تزداد حزمة الليزر إلى طاقات واطنة ، بعملية أثيلة مجاميع الامينو ، وبرتنه أو أستره مجموعة كاربوكسي فنييل (carboxy phenyl) لكروموفور الصبغة [97] .

#### 2-تأثير الشوائب Impurities Effect

ينخفض الناتج الكمي لجزيئة الصبغة بوجود مادة شائبة كابته ، ذلك بسبب زيادة معدل العبور البيئي، بين الحالة الاحادية المتهيجة الاولى  $S_1$  ، والحالة الثلاثية في حالة وجود الكابت ومن الكوابت الشائعة هو الاوكسجين والذي يوجد بتركيز  $M/L(2 \times 10^{-3})$  . وهو ينتج الكبت بسبب صفاته البارامغناطيسية ، إذ يسبب وجود الشائب الكابت ، انخفاض الناتج الكمي للفلورة ، وانخفاض زمن عمر الفلوره لجزيئة الصبغة [98 , 99] .

كما يؤدي وجود الجزيئات التي تحتوي على ذرات ثقيلة (heavy atoms) إلى حدوث انتقالات ثلاثية - أحادية - لذا تكون المحاليل التي تحتوي على هذه الذرات غير مفضلة في العمل الليزري ، لأنها تزيد من بناء الحالات الثلاثية [100] .

### 3-تأثير انتقال الشحنة Charge Transfer Effect

بات معروفاً- ومنذ وقت طويل - بأن فلورة الصبغات تكبت بأيونات سالبة (anions) محددة. وتعتمد كفاءة الكبت ، بشدة ، على الطبيعة الكيميائية للأيون السالب، فنجدها شديدة جداً في أيون اليود السالب (I<sup>-</sup>) بينما تكون أقل في أيون البروم (Br<sup>-</sup>) ، وأيون الكلور (Cl<sup>-</sup>)، وأيون percholate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). وبما أن معظم كروموفور الصبغات الليزرية يحمل شحنة موجبة ، لذا فإن هذه الصبغات عادة - يكون لها أيون سالب . وتتأثر كفاءة الفلوره بهذا الأيون السالب ، وتعتمد على التركيز لمحلول الصبغة ، والقطبية للمذيب المستخدم . إذ نلاحظ -على سبيل المثال - أن كفاءات الفلوره لمحلولي (R6G iodide) و (R6G percholate) في الإيثانول بتركيز (10<sup>-4</sup>) مولاري ، تكون متماثلة وعالية ، مشيرة إلى عدم وجود كبت في الأيونات السالبة في هذا المذيب . في حين أن الفلوره تكبت - بصورة كاملة -في محلول (R6G iodide) ، في حالة استعمال مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم (Chloroform) وسبب ذلك هو تحلل أملاح الصبغة - تماماً -في المذيب القطبي ، وبذلك لا يكون للأيونات السالبة الوقت الكافي لتصل إلى جزيئات الصبغة المثيعة خلال زمن عمرها ، وعلى عكس ذلك ما يحدث للكلوروفورم ، حيث لا تتحلل أملاح الصبغة ، وبذلك يسهل تفاعل الجزيئات المثيعة مع الأيونات السالبة [100] . ولهذا فإن تأثير انتقال الشحنة لا يكون محبذاً في المحاليل الليزرية ، بسبب كبت الحالة المثيعة للصبغة . ويفضل استخدام أيون (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) كأيون سالب في المحاليل ذات القطبية الواطئة وعندما يتطلب تراكيزاً عالية . ولأجل التخلص من الكبت الناجم عن انتقال الشحنة ، فقد ذكر Matsunaga وجماعته [101] بأن اضافة حامض ضعيف إلى محلول كلوريد رودامين 6G يخلص الجزيئة من الكبت، حيث يتم ابدال الأيون السالب (Cl<sup>-</sup>) بالحامض الضعيف ، وبذلك تزداد شدة الليزر أما بالنسبة لرودامين B فإن اضافة (KOH) و (NaOH) تزيد من خرج الليزر، وتزيح قمة طيف الامتصاص إلى الاطوال الموجية القصيرة ، ويعزو سبب ذلك إلى التخلص من التجمعات (aggregation). وهكذا يمكن ان نستنتج بان اضافة القاعدة إلى محاليل صبغة الزانثين مفيد جداً لتحسين قدرة ليزر الصبغة وكفاءتها.

## 4-تأثير انتقال الطاقة Energy Transfer Effect

وهي عملية مهمة جداً من عمليات الكبت الثنائية الجزيئية (bimolecular quenching)، وفيها تنقل جزيئه الصبغة المثيجة في الحالة ( $S_1$ ) طاقة تهيجها ، لا إشعاعية ، إلى جزيئه المادة الكابطة، التي يكون لها مستوى طاقة مساوٍ أو أقل مما هو لجزيئه الصبغة [100] . ونتيجة لهذه العملية ينخفض الناتج الكمي للفلورة ، وكذلك زمن عمر الجزيئه المتفلورة [98]. وتكمن الفائدة الأساسية لعملية انتقال الطاقة في ليزرات الصبغة ، في إنها تكبت الحالات الثلاثية غير المحبذة للجزيئه [100] .

## 5-تأثير درجة الحرارة Temperature Effect

تؤثر درجة الحرارة على عرض طيف الامتصاص ، ووجد بانه يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة. وهذا يدل على ان طيف الامتصاص للجزيئه يعتمد على المستوى الاهتزازي الثانوي للحالة الارضية الذي تشغله الجزيئه ، وهذا ينطبق ايضاً على طيف الفلوره في الحالة ( $S_1$ ) . إلا ان الطول الموجي لقمة طيف الامتصاص لا يتغير مع درجة الحرارة . أما في درجات الحرارة المنخفضة ، فإن طيف الامتصاص يكون تعريضه متجانس (homogeneously) ، ناشئ عن التركيب الاهتزازي - الالكتروني (vibronic) حيث ان كل جزيئه تبدأ من المستوى الثانوي الواطئ للحالة الارضية ( $S_0$ ) ، ثم تصل إلى عدد من المستويات الثانوية الاهتزازية للحالة ( $S_1$ ) . والعكس يحدث عند ارتفاع درجة الحرارة ، حيث يكون احتمال تواجدها كبيراً في المستويات الاهتزازية العالية نسبياً للحالة الارضية ، والتي تقود إلى ما يسمى بالتعريض غير المتجانس (Inhomogeneous) [104]. أن الزيادة في خرج الليزر في درجات الحرارة المنخفضة يعود لعدة أسباب :

فجزيئات الصبغة تمثل نظام اربع مستويات ، والمستوى السفلي لليزر يعد مثالياً ، إذ يقع على بعد 5KT أو 6KT من الحالة الارضية . ويسبب انخفاض درجة الحرارة تناقص عدد الذرات في المستوى السفلي لليزر فتنخفض قدرة الضخ الضرورية للعتبة، أي ان الزيادة في خرج الليزر تكون في مستوى ضخ ثابت [105].

## 6-تأثير التركيز Concentration Effect

يخضع طيف الامتصاص - اعتيادياً - لقانون بير - لا مبرت (Beer –Lambert) أي ان المقاطع العرضية للامتصاص (absorption cross – section) لا تعتمد على التركيز . والزيادة في التركيز المولاري للصبغات يؤدي إلى تشكيل تجمعات، فتصبح المقاطع العرضية للامتصاص معتمدة على التركيز، وبذلك تنحرف عن قانون بير - لا مبرت - وتحدث تغيرات في خصائص طيف الامتصاص كالنقصان التدريجي لحزمة (0-0)، وزيادة في الكتف الاهتزازي ذي التردد العالي، وتعرض الحزمة مع الاتجاه نحو منطقة التردد الواطئ [106]. وهذا ما يؤدي إلى انخفاض الناتج الكمي للفلورة ..والتفاعلات المحددة : مثل التشكيل لأواصر الهيدروجين التي تنتج عن الصفات الجزيئية للمذيب

# الفصل الثالث

## Introduction المقدمة (3-1)

يتناول هذا الفصل وصفاً للمواد والأجهزة المستخدمة في هذا البحث وهي جهاز قياس أطيف الفلورة والامتصاص، وكذلك طريقة تحضير المحاليل السائلة ( الصبغات + المذيب ).

### (3-2) المواد المستخدمة في البحث :

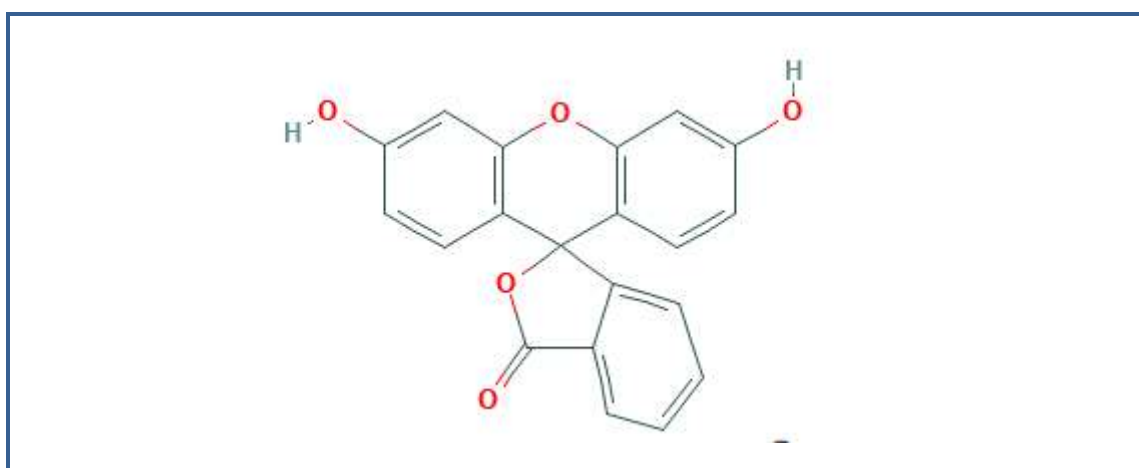
#### (1-3-2) الصبغات العضوية المستخدمة :

#### 1- صبغة الفلورسين Fluorescein

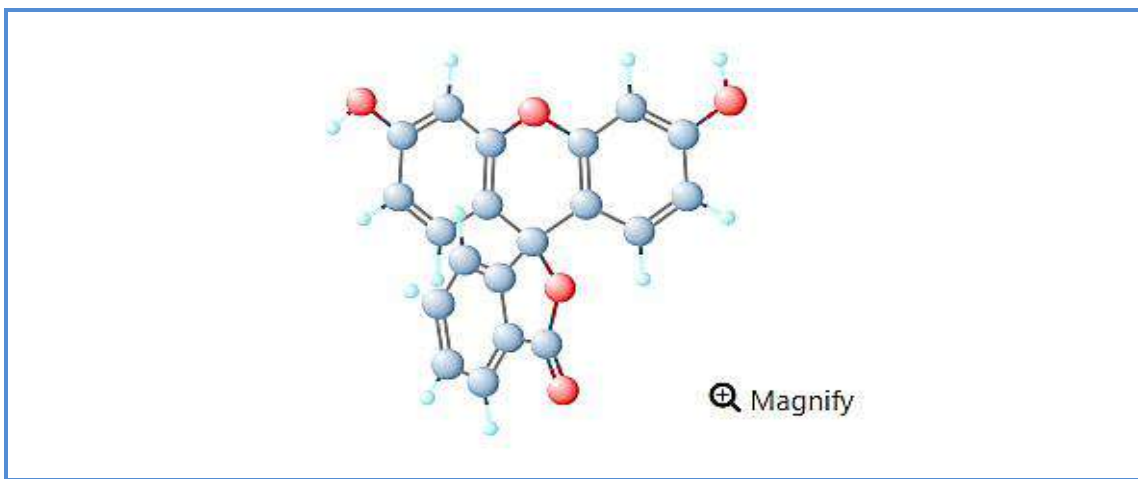
تكون هذه الصبغة بشكل مسحوق بلوري Orange وتبدو هذه الصبغة بشكل محلول مصفر Yellow عند إذابتها في المحاليل القاعدية المخففة جداً ، وتذوب في الحوامض المخففة جداً. والجدول (1-3) يوضح التركيب الكيميائي للفلورسين .

جدول(1-3) التركيب الكيميائي للفلورسين

Chemical Name	Molecular Formula	Molecular Weight
Fluorescein	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	332.311 g/mol



الشكل (1-3) التركيب الجزيئي للفلورسين(2D)[114]



الشكل (2-3) التركيب الجزيئي للفلورسين (3D) [114]

### (3-3) المذيبات المستخدمة Used solvent

المذيب (Solvent) هو سائل أو غاز يذيب المذابات الصلبة أو السائلة أو الغازية والذي ينتج عنه محلول . يعتبر الماء أكثر المذيبات شيوعاً في الحياة اليومية . ومعظم المذيبات الأخرى شائعة الاستخدام هي مواد كيميائية عضوية (أي تحتوي على الكربون). وتسمى هذه المذيبات بالمذيبات العضوية . تتصف المذيبات عموماً بنقطة غليان منخفضة وتتبخر بسهولة تاركة وراءها المواد المذابة وتنقسم المذيبات إلى مذيبات قطبية ، وتنقسم إلى مذيبات قطبية بروتونية ومذيبات قطبية غير بروتونية . المذيبات القطبية البروتونية تتميز باحتوائها على أيون هيدروجين موجب الشحنة ويمكنها إعطاءه للمساعدة على الذوبان مثل الميثانول ، الإيثانول ، أما المذيبات القطبية الغير بروتونية مثال عليها الأسيتون، وثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وغيرها من المذيبات . كما يمكن تصنيف المذيبات إلى قطبي وغير قطبي، ويعتبر رباعي كلوريد الكربون ( $CCl_4$ ) والبنزين والكلوروفوم كأمثلة على المذيبات الغير قطبية. يعطي ثابت العزل الكهربائي عموماً قياساً تقريبياً لقطبية المذيب . فالمذيبات ذات ثابت العزل الكهربائي أقل من 15 تكون عموماً مذيبات غير قطبية . وفق مصطلحات لايمان Laymen's terms ، يمكن اعتبار ثابت العزل الكهربائي للمذيب هي قدرته على إنقاص الشحنة الداخلية للمذاب [3].



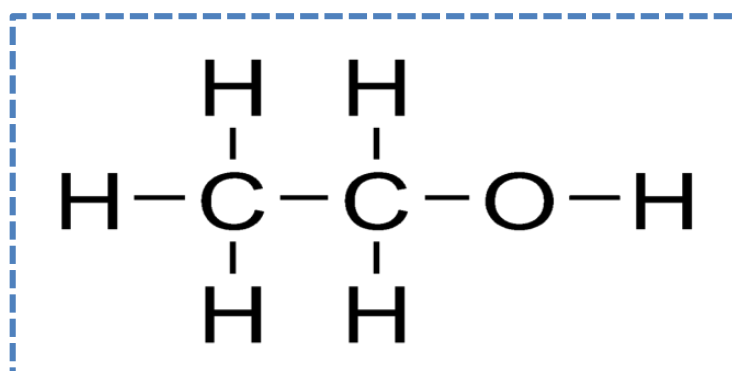
### Ethanol (1-3-3) الأيثانول

مذيب كيميائي عضوي كحولي والصيغة الجزيئية له :  $C_2H_5OH$  . وهو مركب قطبي يمتاز بخاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاته إذ إنه يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل التي تعمل على تزايد تماسك الروابط . سائل عديم لون قابل للتطاير . والوزن الجزيئي له (46.07 gm/ mol) وكثافته ( $0.789 \text{ gm/cm}^3$ ) , يغلي بدرجة ( $80 \text{ C}^\circ$ ) ويذوب في المذيبات القطبية كالماء إذ إنه يكون مع الماء روابط هيدروجينية . يحترق بلهب أزرق عديم الدخان وهو ليس دائماً مرئياً في الضوء الطبيعي .

جدول(3-5) يوضح مواصفات مذيب الأيثانول

المذيب الأيثانول	خواصه الفيزيائية والكيميائية
الصيغة الكيميائية	$C_2H_5OH$
الوزن الجزيئي (gm/mol)	46.07
معامل قطبية المذيب $\Delta f$	0.5771
اللزوجة	1.943
الكثافة ( $\text{gm/cm}^3$ )	0.7936

ويعدّ من أفضل المذيبات لمجموعة الزانثين (Xanthene) والسيانين (Cyanine) . والشكل (10-3) يوضح التركيب الجزيئي للإيثانول .



الشكل (3-8) التركيب الجزيئي للإيثانول [3]

#### (1-3-4) تحضير التراكيز المختلفة لمحاليل الصبغات

لتحضير محلول صبغة (الفلورسين) بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) ، تمت إذابة (0.001gm) من مسحوق الصبغة في حجم ( $10 \text{ cm}^3$ ) من مذيب الايثانول (ethanol) الذي تم استخدامه في البحث وفقاً للعلاقة :

$$W_m = \frac{C \times V \times M.W}{1000} \dots\dots\dots (3-1)$$

حيث :

$W_m$  : وزن الصبغة اللازم للحصول على التركيز المطلوب بوحدة gm

C: التركيز المراد تحضيره بوحدة ML

V: حجم المذيب  $\text{cm}^3$  اللازم اضافته إلى المادة.

M.W : الوزن الجزيئي للصبغة المستخدمة gm / mol .

ولتحضير تراكيز أخف ( $1 \times 10^{-5}$ ) ( $1 \times 10^{-4}$ ) من التركيز الذي تم تحضيره يتم استخدام العلاقة الأتية والتي تسمى بعلاقة التخفيف :

$$C_1V_1= C_2V_2 \dots\dots\dots (3-2)$$

حيث :

$C_1$  : التركيز الاول (العالي) .

$C_2$  : التركيز الثاني (الأخف) .

$V_1$  : الحجم اللازم من التركيز الاول .

$V_2$  : الحجم اللازم اضافته للتركيز الاول للحصول على التركيز الثاني .

### (3-4) قياس طيف الامتصاص Absorption Spectra Measurement

تم تسجيل طيف الامتصاص باستخدام مطياف ثنائي الحزمة (UV-Visible Spectrophotometer) ، ويغطي هذا المطياف منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي من المنطقة فوق البنفسجية حتى منطقة تحت الحمراء القريبة ، والشكل (3-10) يوضح صورة للجهاز المستعمل يشتمل الجهاز على مصدرين للتهييج هما:

a- مصباح الديوتيريوم (Deuterium Lamp) ويغطي المنطقة الواقعة ضمن الأطوال الموجية (190-360)nm .

b- ومصباح التنكستن (Tungsten Lamp) ويغطي توزيعاً طيفياً ضمن المنطقة الواقعة للأطوال الموجية (360-1100)nm .

وبذلك يمكن استخدام المصباحين لتغطية مديات المنطقة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف . يضم الجهاز محلل أحادي الموجة (Monochromater) لانتقاء الأطوال الموجية المرغوب تهييج النموذج بها اذ يحتوي على محرز حيود (Grating) فضلاً عن المرشحات (Filters) تبعاً للطول الموجي المطلوب ، وكاشف من نوع أنبوب مضاعف ضوئي (PMT) جانبي . كما يضم الجهاز مجموعة كبيرة من مجهزات القدرة بسبب تعدد أجزاءه . تعتمد فكرة القياس على أساس فصل الحزمة الساقطة إلى حزمتين تمر إحداهما في محلول النموذج (Sample) المراد دراسته ، بينما الحزمة الثانية في المذيب والذي يمثل الحزمة المرجعية (Reference) يقوم الجهاز بعد ذلك بطرح الحزمة المرجعية ويسجل طيف امتصاص النموذج خالصاً.



(3-10) صورة جهاز قياس طيف الامتصاص .

### (3-5) قياس طيف الفلورة Fluorescence Spectra Measurement

تم استخدام جهاز مطياف الفلورة من نوع F96PRO , كما مبين في الشكل (11-3). لقياس أطياف الفلورة لمحلول صبغة الفينولفتالين . ويتكون من مصدر ضوء 150 Wat Xenon arc (lamp) ومعدل طيف الانبعاث والتهيج (200 -700 nm) ونسبة المسح ( 200, 400,600 nm/min) وكاشف (High sensitivity- photomultiplier tube (PMT)



(11-3) صورة جهاز قياس طيف الفلورة .

# الفصل الرابع

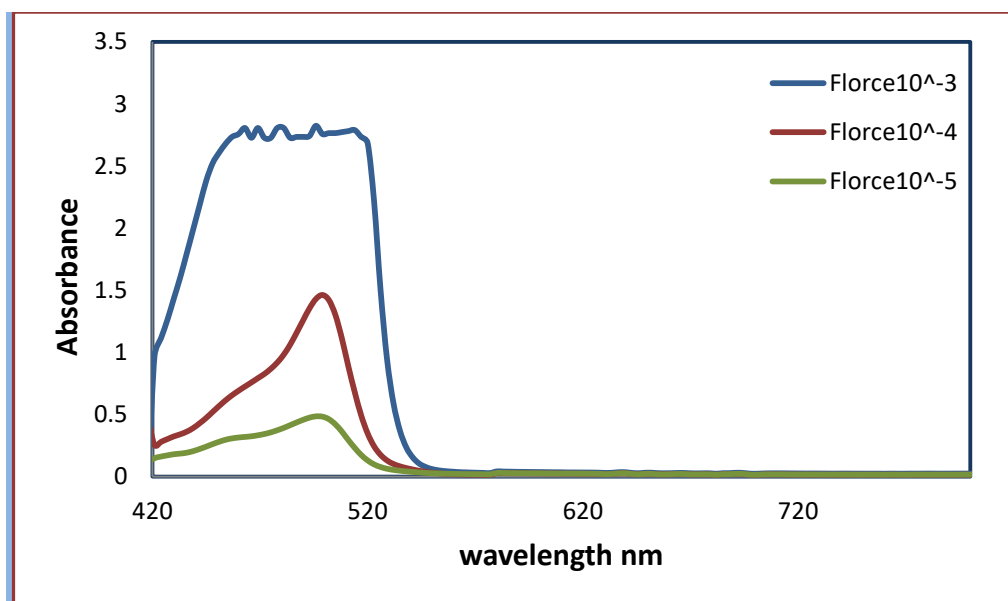
## Introduction المقدمة (4-1)

يتضمن هذا الفصل عرض نتائج أطياف الامتصاص والفلورة لمحاليل صبغة (الفلورسين) باستخدام مذيب الايثانول بتركيز مختلفة ومناقشة كذلك الخواص البصرية الخطية لها, وتم ايضاً عرض نتائج العمر الزمني والنتاج الكمي للفلورة ومناقشتها .

### (2-4) دراسة أطياف الامتصاص والفلورة لمحلول (صبغة الفلورسين)

#### Absorption and Fluorescence Spectra for (Fluorescein )

**أولاً:-** تم دراسة أطياف الامتصاص لمحلول صبغة الفلورسين المذابة في مذيب الايثانول وبتركيز مختلفة ( $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ) باستخدام مطياف الأشعة المرئية وال فوق البنفسجية (UV -Visible Spectrophotometer) كما هو موضح في الشكل (1-4) والجدول (1-4) .



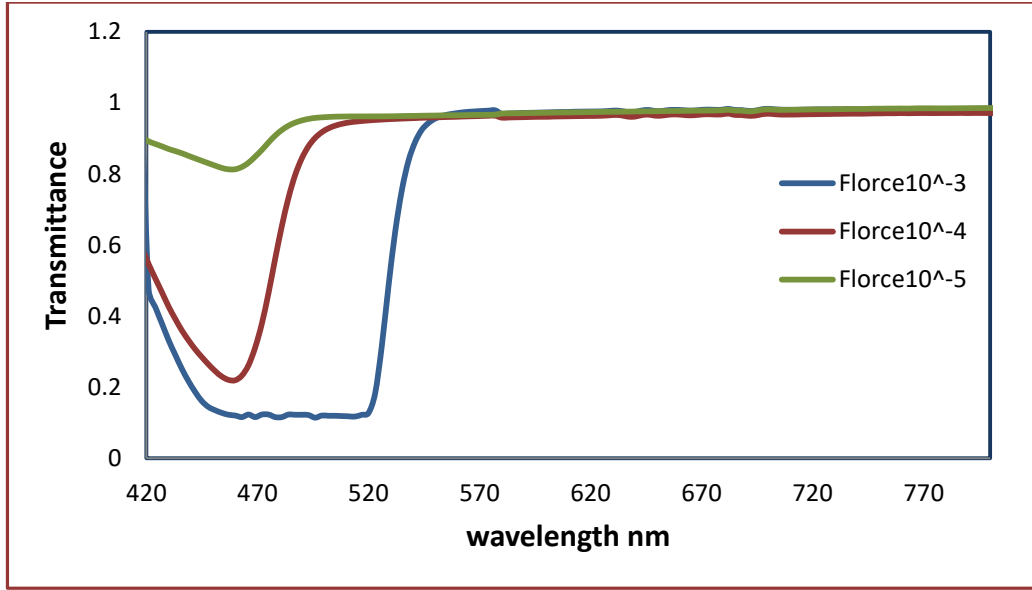
الشكل (4-1) طيف الامتصاص في منطقة (UV-Vis) لمحلول صبغة الفلورسين المذابة في الايثانول وبتركيز مختلفة

جدول (4-1) الامتصاصية عند الأطوال الموجية العظمى للصبغة الفلورسين المذابة في الايثانول وبتراكيز مختلفة .

$C$ (ML) _____	$\lambda$ <i>max</i> (nm) _____	$A$ _____
$10^{-3}$ $1 \times 10^{-3}$ _____	484 _____	2.7269 _____
$10^{-4}$ $1 \times 10^{-4}$ _____	496 _____	1.4299 _____
$10^{-5}$ $1 \times 10^{-5}$ _____	496 _____	0.4841 _____

نلاحظ من خلال الجدول ان شدة الامتصاص تزداد بزيادة التركيز وهذا ينطبق مع معادلة بير لامبرت ( Beer-Lambart Law ) للامتصاص والزيادة في التركيز المولاري للصبغة يؤدي الى تشكيل الدايمر التي تنتج من التقابل المعكوس لجزيئتي مونمر وهي المسؤولة عن التغير في شكل طيف الامتصاص لمعظم محاليل الصبغات .

ومن نتائج أطياف الامتصاص أمكن الحصول على أطياف النفاذية (Transmission) وكما هو موضح بالشكل (4-1) والجدول (4-2) .



الشكل (4-2) طيف النفاذية في منطقة (UV-Vis) لمحلول صبغة الفلورسين المذابة في الايثانول وبتراكيز مختلفة

جدول (4-2) النفاذية عند الأطوال الموجية العظمى للصبغة الفلورسين المذابة في الايثانول وبتراكيز مختلفة .

$C$ (ML) _____	$\lambda$ $max$ (nm) _____	$T$ _____
$10^{-3}$ $1 \times 3$ _____	478 _____	0.1233 _____
$10^{-4}$ $1 \times$ _____	454 _____	0. 2299 _____
$10^{-5}$ $1 \times$ _____	457 _____	0.8129 _____



وبعد الحصول على نتائج النفاذية لاحظنا ان النفاذية البصرية لصبغة الفلورسين تسلك سلوك مغاير عند الطول الموجي (532 nm) فكانت النفاذية عند هذا الطول الموجي هي (0.8363) عند التركيز  $(1 \times 10^{-3})$  اما عند التراكيز  $(1 \times 10^{-4})$ ,  $(1 \times 10^{-5})$  فكانت النفاذية البصرية تساوي (0.8478), (0.8567) على التوالي. معامل الامتصاص الخطي ومعامل الانكسار الخطي نجده بتطبيق المعادلتين (1-4) ومعادلة (2-4).

$$\alpha_0 = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1-4)$$

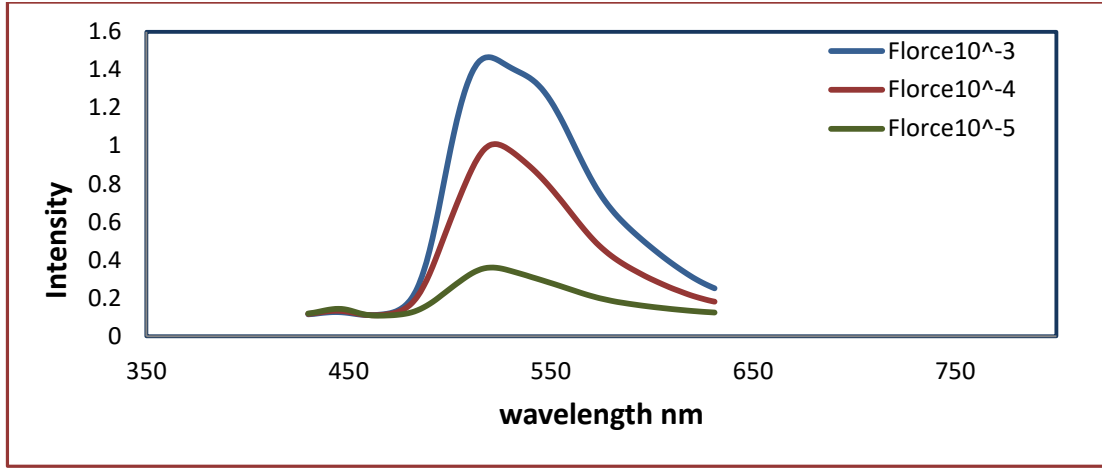
$$n_0 = \frac{1}{T} + \left[ \left( \frac{1}{T^2} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2-4)$$

حيث (T) النفاذية البصرية. بتطبيق العلاقات اعلاه لاحظنا نقصان معامل الانكسار ومعامل الامتصاص الخطيين بنقصان التركيز كما موضح بالجدول (4-3).

جدول (4-3) معامل الانكسار الخطي والامتصاص الخطي مع التراكيز المختلفة من محلول صبغة الفلورسين المذابة في الإيثانول .

C (ML)	$(\alpha_0)$	$(n_0)$
$1 \times 10^{-3}$	0.17	1.85
$1 \times 10^{-4}$	0.16	1.80
$1 \times 10^{-5}$	0.15	1.76

ثانياً :- تم قياس أطياف الفلورة للنماذج المحضرة لمحلول صبغة (الفلورسين + الإيثانول) باستخدام مطياف الفلورة (spectrofluoromete) وكانت نتائج القياسات كما موضح في الشكل (4-4) والجدول (4-4).



الشكل (4-4) طيف الفلورة لمحلول صبغة الفلورسين المذابة في الايثانول وبتركيز مختلفة.  
جدول (4-4) الشدة عند الأطوال الموجية العظمى لمحلول صبغة الفلورسين المذابة في الايثانول.

$C$ (ML) _____	$\lambda$ $max$ (nm) _____	<i>Relative Intensity</i> _____
$10^{-3}$ $1 \times$ _____	$523$ _____	$1.4655$ _____
$10^{-4}$ $1 \times$ _____	$517$ _____	$0.9815$ _____
$10^{-5}$ $1 \times$ _____	$514$ _____	$0.3465$ _____

ومن خلال نتائج أطياف الفلورة أمكن حساب العمر الزمني للفلورة (fluorescence lifetime)  $(\tau_f)$  وكذلك الناتج الكمي للفلورة (fluorescence Quantum Yield)  $(Q_f)$  , باستخدام العلاقات

(1-7), (1-12) على التوالي . بعد حساب المساحة تحت المنحني (a) لمنحني الامتصاص والفلورة باستخدام البرنامج الحاسوبي (GEUP 6) وكانت النتائج كما موضح في الجدول (4-5) :

جدول (4-5) العمر الزمني والنتاج الكمي للفلورة وبتراكيز مختلفة من محلول صبغة الفلورسين المذابة في الايثانول .

$C (ML)$	$\tau_f$ (ns)	$Q_f$
$1 \times 10^{-3}$	0.19	0.60
$1 \times 10^{-4}$	0.30	0.93
$1 \times 10^{-5}$	0.31	0.97

من خلال النتائج العملية للنماذج المحظرة تبين زيادة شدة الامتصاص لجميع النماذج المحظرة مع ازدياد التراكيز لها والسبب يعزى إلى زيادة عدد الجزيئات الذي يؤدي الى زيادة احتمالية الامتصاص وهذا يؤكد الامتصاص الحقيقي للصبغات ويتفق مع قانون بير لامبرت واعظم شدة تم الحصول عليها هي (2.9736) عند التركيز ( $1 \times 10^{-3} ML$ ) . وكانت ازاحة طيف الفلورة نحو الاطوال الموجية الاطول اي ازاحة حمراء (Red shift) بزيادة التركيز . وسبب هذه الازاحة يعزى الى ان زيادة التركيز تسبب زيادة في عدد الجزيئات في وحدة الحجم وهذا يؤدي الى حصول تغير في مستويات الطاقة نتيجة زيادة تأثير مجال الاضطراب على الجزيئات بالإضافة الى تكوين الدايمر الناتج عن تجمع جزيئات الصبغة مما يؤدي الى امتصاصها عند الطاقات الاعلى مما هو عليه للمونمر وانبعاتها عند الطاقات الاقل ( اطوال موجية اطول ) وكانت اعلى شدة تم حسابها للصبغات قيد الدرس هي (2.5545) عند التركيز ( $1 \times 10^{-3}$ ) .

من خلال الحسابات تبين لنا عدم تطابق قمة الامتصاص مع قمة الفلورة بمعنى ان طاقة الفلورة تكون اقل من طاقة الامتصاص بسبب العمليات اللاشعاعية حيث ان الجزيئات المثيجة تفقد جزءا من طاقتها بشكل حرارة لذا تكون طاقة الفوتون المنبعث اقل من طاقة الفوتون الممتص , ان حصول ازاحة لطيف الفلورة عنه لطيف الامتصاص دلالة على حصول ازاحة ستوكس (stokes shift) وهذا موضح بالجدول (4-27)

الجدول (4-27) يبين الاطوال الموجية لأطياف الامتصاص و الفلورة لمحاليل الصبغات ( الفلورسين- الاكريدن- الاكريفلاين) المذابة في الايثانول

Name of compound	C (mole/liter)	abs (nm) $\lambda$	fluo (nm) $\lambda$	$\lambda_{\text{stokes}}$ (nm)
Fluorescein	$1 \times 10^{-4}$	457	517	60
	$1 \times 10^{-5}$	472	514	42

نلاحظ من الجدول (4-27) انه كلما قل التركيز قلت ازاحة ستوكس بين طيف الفلورة وطيف الامتصاص وهذا يدل على ان العمليات اللاشعاعية تقل بتقليل التركيز وبهذا تكون كفاءة اكبر للإنتاج الليزري . ولأن الخواص البصرية (معامل الانكسار ومعامل الامتصاص) مرتبطة بنتائج اطياف الامتصاص والنفاذية والفلورة للتراكيز المحضرة لاحظنا أن تأثير تركيز المذيب يكون متعلقاً بتأثيرها على توزيع المستويات الطاقية . وكان تأثير تغير تركيز المذيب كبيراً على شدة الامتصاص وعلى الطول الموجي ( $\lambda_{\text{max}}$ ) وعلى معامل الانكسار ( $n_0$ ) ومعامل الامتصاص الخطيين . لاحظنا أيضاً ان الكفاءة الكمية التي تم حسابها تقل مع زيادة التركيز , اذ ان اعظم كفاءة تحدث عند التركيز ( $1 \times 10^{-5}$  mole/liter) وقيمتها (97%) وعند اعلى تركيز mole/liter ( $1 \times 10^{-3}$ ) تبلغ قيمتها (60%) وذلك بسبب العمليات اللاشعاعية وبسبب امتصاص فوتونات

الفلورة من جزيئات الدايمر التي تمتلك حزمة امتصاص إضافية تقع في منطقة الفلورة نفسها فضلاً عن حزمة الامتصاص الواقعة عند الطول الموجي الأقصر من المونيمر . وكذلك تم حساب زمن الفلورة للصبغات المدروسة ولاحظنا زيادة زمن الفلورة عند تقليل التركيز وكان اقل زمن فلورة محسوب يساوي (0.19) عند التركيز ( $1 \cdot 10^{-3}$ ) .

### (4-3) الاستنتاجات

1 – أن زيادة تركيز محلول الصبغة يؤدي إلى أزاحه قمة أطياف الفلورة نحو الأطوال الموجية الأطول أي ازاحة حمراء (Red shift) حيث ان طاقة الفلورة تكون اقل من طاقة الامتصاص بسبب وجود العمليات الاشعاعية حيث ان الجزيئات المثيجة تفقد جزءا من طاقتها بشكل حرارة لذلك تكون طاقة الفوتون المنبعث اقل من طاقة الفوتون الممتص وهذا يؤدي الى حصول هذه الازاحة في الطيف.

2 – زيادة الشدة النسبية لأطياف الامتصاص والفلورة بزيادة التركيز لمحلول الصبغة وهذا يتفق مع قانون بير – لامبرت .

3 - أن تغير تركيز محلول الصبغة له تأثير كبير على الخواص البصرية الخطية ( معامل الانكسار ومعامل الامتصاص) لأطياف الامتصاص والنفاذية حيث بزيادة التركيز يزداد معامل الانكسار ومعامل الامتصاص الخطيين.

4 – العمر الزمني للفلورة يقل بزيادة التركيز لجميع الصبغات المستخدمة وكذلك لاحظنا ان الناتج الكمي للفلورة يقل بزيادة تركيز المحلول ويعود السبب الى تكوين معقد جزيئي يسمى بالدايمر المثيج ( excited dimmer) او يسمى اختصارا بالاكسايمر ( excimer ) من ذلك يمكن تحديد التراكيز التي يمكن استخدام كواسط ليزرية والتخلص من المشاكل والتاثيرات التي تظهر مع ظهور هذه المعقدات ( الدايمر او الاكسايمر ) .

## المصادر

- 1- B.B. Snavely et al. , " Organic Molecular Photo physics", Vol.1, John Wiley & Sons , p. 239, (1973).
- 2- F. Duarte , "Tunable Laser Optics" Elsevier Academic, New York, Appendix of Laser Dyes ,(2003).
- 3- J. Mc Murry , " Organic Chemistry" , Oxford university Press, New York ,p. 314, (1984).
- 4- S. Jacobs, "Laser Application to Optics and Spectroscopy", Addison-Wesly Publishing Company, London. Amsterdam .Don Mills, Ontario-Sydney-Tokyo, 2<sup>nd</sup> edition, (1975).
- 5- M. Maeda, "Laser Dyes, Properties of organic compounds for dye lasers ", Academic Press, INC, (1984).
- 6- R. Sastre," Laser performance of Coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities: From liquid solution to solid polymer matrix " , J. Appl. Phys., Vol.83, No.2, pp.650-660, (1998) .
- 7- N. H. Sahib , " Spectroscopic Study for Some Organic Dyes " , A Thesis , Al-Mustansiriya University , College of Sciences(2005).
- 8- R. J. Hamood Al-Hamadani , " Spectroscopy Study and Manufacturing of An Active Polymeric Laser Medium " , A Thesis , University of Baghdad , College of Science for Women, (2006).
- 9- عدي محسن نايف , " دراسة طيفية لنقل الطاقة والعمليات التنافسة في أصباغ الليزر (كومارين 522 و رودامين 101 ) " , مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 26 ، العدد 5 (2008) .

- 10- رافد عباس علي , " قياس أطياف الامتصاص والفلورة لصبغة الكومارين في مذيب التلوين " , مجلة جامعة ذي قار, العدد 1, المجلد 5, (2009) .
- 11- N. H. Abd Garaah , " Study Absorption Spectra and Fluorescence Of Some Organic Dyes In Dye Laser " , A Thesis , University of Babylon , College of Science , (2011).
- 12- غزلان سرحان احمد الدليمي , " تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزيرية ومطعمة بالبوليمر وقياس سمكها " , مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية , العدد 2 , المجلد 25 , (2012) .
- 13- Q. R. Ali , " Photobleaching Spectroscopic Studies and lifetime Measurements of Fluorescent Organic Dyes " , A thesis , University of Baghdad , College of Science , (2013)
- 14- R. K. Mohammad Al-Yasari , " Study of Electronic Properties for Some Diatomic and Polyatomic Molecules " , A thesis , University of Baghdad , College of Science for Women , ( 2015) .
- 15- W. J. Abed Al-Zahra , " A Study of Optical Properties of Acridine Dye and Alumina Nanoparticles Doped in PMMA Polyme" , A thesis , University of Babylon , College of Science for Women , (2015) .
- 16- A. Yariv , "Quantum Electroincs " , J. Wiley & Sons , INC. (1975).
- 17- Wolfgang Demtroder , "Laser Spectroscopy , Basic Concepts and Instrumentation " , Springer Verlage , Berlin , New York , Vol. 5, (1981) .
- 18- O.Svelte, " Principles of Lasers" , Plenum press, Newyork, (1989).
- 19- N. J. Bayliss , " A Quantum Mechanical Theory of Light Absorption of Organic and Similar Compounds" , J. Chem . Phys , 16- 287, ( 1948)
- 20- F. P . Schafer , Topics in Appl . Phys , "Dye Laser" , Vol. 1, Springer Verlage , Berline , Heidelberg , Newyork , (1977) .



- 21- Svelte , " Principles of Lasers", Plenum press, Newyork, (1989).
- 22- I . B . Berlman , "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules" , Acad . Press , New York and London , (1971) .
- 23- J . R . Murray , "Lasers Spectroscopy and its Applications", ed.by (L . J . Radzienski , R . W . Solarz and J . A . Painsner ) , Marcel Dekker, INC , p. 91, (1987) .
- 24- S.F.Jacobi. , "Laser Applications to Optics and Spectroscopy", Addison – Wesley Pub – Company , INC . Canada ,(1975).
- (وليد خلف حمودي، خالد عبد الحميد الخطيب، "ضوئيات الكم والليزر"، لجامعة تكنولوجيا بغداد (1989).
- 25- B.T.AL-Khafaji , " Life Measurement of Some Lasing Compounds " PH.D. Thesis University of Baghdad , ( 1993 ) .
- 26- I. P. Kaminow et al. , "Laser Devices and Application", New York, (1973).
- 27- I. B. Berlman; "Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds," Academic Press, New York and London,( 1973).
- 28- W.Demtroder, "Laser spectroscopy", Springer-Verlag New York, pp. 336-350, (1981).
- 29- D. M. Hercules, "Fluorescence & Phosphorescence Analysis", Inter Science Publisher a division of J. Wiley & Sons. New York. London. Sydney.( 1960).
- 30- M.Fukuda and K.Mito, "Solid-State Dye Laser with Photo- Induced Distributed feedback",J.Appl.Phys.39, 5859-5863, (2000).
- 31- M.D.Lumb,"Lumiescence Spectroscopy", Academic Press London (1978).

- 32- K . K . Rohat gi – Mukherjee, "Fundamental of Photochemistry", Wiley Eastern Limited , (1978) .
- 33- Parker, C.A., "Photo Luminescence of Solutions". Elsevier and Leishing Company, 15, (1961).
- 34- J. A. Barltrop and J. D. Coyle, "Excited States in Organic Chemistry", J. Wiley and Sons, London. New York. Sydney. Toronto, (1975).
- 35- O. G. Peterson et al. , "CW operation of an organic dye solution laser", Appl. Phys. Lett., vol. 17, pp. 245–247, (1970).
- 36- I . L. Arbeloa et al.," Fluorescence Lifetime Standards for Time and Frequency Domain Fluorescence Spectroscopy" , Chem . Phys . Lett , 79 -347,(1981).

B.H. Soffer and B.B. McFarland: Appl. Phys. Lett. 10, 266 ( 1967 )

O.G. Peterson and B.B. Snavely: Appl. Phys. Lett. 12, 238 ( 1968 )

E.G. Brock, P. Csavinszky, E. Hormats, H.C. Nedderman, D. Stirpe and F. Unterleitner: J. Chem. Phys. 35, 759 ( 1961 )

S.G. Rautian and I. I. Sobelmann: Opt. Spectry. 10, 65 ( 1961 )

D.L. Stockman, W.R. Mallory and K.F. Tittle: Proc. IEEE 52, 318 ( 1964 )

B.I. Stepanov and A.N. Rubinov: J. Appl. Spectry. 4, 159 ( 1966 )

A.N. Rubinov and B.I. Stepanov: Opt. Spectry. 22, 330 ( 1966 )

P.P. Sorokin and J.R. Lankard: IBMJ. Res. Develop. 11, 162 ( 1966 )

B.I. Stepanov, A.N. Rubinov and V.A. Mostovnikov: J. Appl. Spectry. 7, 116 ( 1967 )

- K.H. Drexhage: In Dye Laser, ed. by F.P. Schäfer Topics Appl. Phys. Vol.1 ( Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1977 ), Chapter 1
- F.P. Schäfer, W. Schmidt and K. Marth: Phys. Lett. 24A, 280 ( 1967 )
- W.H. Glenn, M.J. Brienza and A.J. Demaria: Appl. Phys. Lett. 12, 54 ( 1968 )
- D.J. Bradley and A.J. Durrant: Phys. Lett. 27A, 73 ( 1968 )
- B.H. Soffer and J.W. Linn: J. Appl. Phys. 39, 5859 ( 1968 )
- W. Schmidt and F.P. Schäfer: Phys. Lett. 26A, 558 ( 1968 )
- P.P. Sorokin and J.R. Lankard: Phys. Rev. 186, 342 ( 1969 )
- P.P. Sorokin, J.R. Lankard and V.L. Moruzzi: Appl. Phys. Lett. 15, 179 ( 1969 )
- B.B. Snavely and F.P. Schäfer: Phys. Lett. 28A, 728 ( 1969 )
- J.B. Marling, D.W. Gregg and S.J. Thomas: IEEE J. QE-6, 570 ( 1970 )
- J.B. Marling, D.W. Gregg and L. Wood: Appl. Phys. Lett. 17, 527 ( 1970 )
- R. Pappalardo, H. Samelson and A. Lempicki: Appl. Phys. Lett. 16, 267 ( 1970 )
- R. Pappalardo, H. Samelson and A. Lempicki: IEEE J. QE-6, 716 ( 1970 )
- O.G. Peterson, S.A. Tuccio and B.B. Snavely: Appl. Phys. Lett. 17, 245 ( 1970 )
- K.H. Drexhage: Design of Laser Dye, VII. International Quantum Electronics Conference ( Montreal 1972 )
- I.P. Kaminow, L.W. Stulz and E.A. Chandross, C.A. Pryde: Appl. Opt. 11, 1563 ( 1972 )
- B.A. Swartz, T. Cole and A.H. Zewail: Opt. Lett. 1, 73 ( 1977 )
- M.L. Lesiecki and J.M. Drake: Appl. Opt. 21, 557 ( 1982 )

- D.A. Gromov, K.M. Dyumaev, A.A. Manenkov, A.P. Maslyukov, G.A. Matyushin, V.S. Nechitailo and A.M. Prokhorov: J. Opt. Soc. Am. B 2, 1028 (1985)
- V.V. Rodchenkova, S.A. Tsogoeva, T.M. Muraveva, L.K. Denisov and B.M. Uzhinov: Opt. Spectry. 60, 35 (1986)
- N.N. Alekseev, A.Y. Gorelenko, I.I. Kalosha and V.N. Serova: J. Appl. Spectry. 49, 1232 (1988)
- V.I. Bezrodnyi, M.V. Bondar, G.Y. Kozak, O.V. Przhonskaya and E.A. Tikhonov: J. Appl. Spectry. 50, 441 (1989)
- F. L. Arbeloa, T. López Arbeloa, I. López Arbeloa, A. Costela, I. Garcia-Moreno, J.M. Figuera, F. Amat-Guerri and R. Sastre: Appl. Phys. B 64, 651 (1997)
- 37- H. B. Gray, "Electronic and Chemical Bonding", W.A. Benjamin, New York, (1965).
- 38- ليلى محمد نجيب سليم. "الطيف". جامعة الموصل، (1985).
- 39- P. Atkins,, "Molecular Quantum Mechanics", Oxford University Press Inc, New York , (2005).
- 40- B. P. Straughan et al. , "Spectroscopy" , Chapman and Hall, London,(1976).
- 41- R. M. Weeny , "Atoms , Molecules and Matter : The Stuff of Chemistry" , University Dipisa, Pisa , Italy , (2007) .
- 42- F. A. Cotton et al. ,"Advanced Inorganic Chemistry" , NewDlhi ,(1971).
- 43- A. Rosato,"Electric Dipole Moment of Diatomic Molecules ",Rev. Bars. Fis. 13(3),551-563, (1983).
- 44- S. Svanberg,"Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications ",Springer, NewYork, (2001).

- 45- J. Behler, "Dissociation of Oxygen Molecules on The AL Surface", Ph. D. Thesis, University of Berlin, (2004).
- 46- W. Demtröder, "Atoms, Molecules and Photons", Springer Berlin Heidelberg New York, (2010).
- 47- Grant, R. Fowels, "Introduction to modern optics", Holt Rinehart and Winston, Inc., second, 1975.
- 48- حسن الشرييني, بتول الخياط, صبحي كمال حسون, "البصرييات الفيزيائية", جامعة بغداد \ كلية التربية, (1982).
- 49- J. Klinowski, "High-Resolution Molecular Spectroscopy Electronic Spectroscopy", University of Cambridge, (2005).
- 50- M. Hemerik, "Design of a Mid-Infrared Cavity Ring Down Spectrometer", Technische University, Eindhoven, (2001).
- 51- R. S. Ram et al., "The Ground State of WO", Chem. Phys. Lett., 343:437-445, (2001).
- 52- M. Dulick et al., "Far- and Mid- Infrared Emission Spectroscopy of LiH and LiD", J. Mol. Spectr. 188, 14-26, (1998).
- B. Herman et al., "Basic Concepts in Fluorescence", Microscopy Resource Center, (2012).
- 53- التحليل الآلي، د. معين اسكندر، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (1994).
- 54- مدحت صبحي موسى النحال "دراسة الخواص الطبقية والحرارية لبعض الجزيئات الهيدروكسيلية" (رسالة ماجستير)، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (2004).
- 55- W. J. Hehre, "Gaussian 03 Quantum Chemistry Program Exchange, Program" No. 237, (1970).
- 56- Young, David, "Appendix A. A.2.4 Gaussian". Computational Chemistry. Wiley-Interscience. p. 336, (2001).
- 57- V. Kampen, "GAUSSIAN 80, IBM Version". QCPE 15 (437) (1982)

- 58- Huson, A. , " Theoretical Spectroscopy Study of C<sup>12</sup>N<sup>14</sup> Diatomic Molecules" M.Sc. Thesis, College of Science of Woman University of Baghdad ,(2008) .
- 59- Hollas, J.M. , "Modern Spectroscopy" John Wiley and sons Ltd, The Atrium, Southern Cate Chionester, west Sussex PO19 8SQ, England ,(2004) .
- 60- Wilson, "Hand Book of Molecular physics and Quantum Chemistry" Vol.3 ,John Wiley and Sons Ltd, (2002).
- 61- Verhaegen et al. , "Mass spectrometric determination energy of B<sub>2</sub> J. Chem. Phys. ,37,1367, (1960).
- 62- F . L. Arbeloa , A.Costela and I . L. Arbeloa , J . Photochem . Photobiolog , 55 ,97, ( 1990).
- 63- J . B . Birks , (( Photophysics of Aromatic Moleculs )) , John Wiley & Sons , Ltd, (1970) .
- 64- A. H . Al – Wattar , M . D . Lumb and J . B . Birks ,((Organic Molecular Photophysics)),P.403.
- 65- K . H . Drexhage , ((Dyelasers )) , Chap . 4 .
- 66- Y . Matsunaga , H . Ikeda , K . Matsumoto and T . Fujioka J . Appl . Phys ,48 ,842 ( 1977).
- 67- K . K . Rohat gi – Mukherjee, ((Fundamental of Photochemistry)), Wiley Eastern Limited , (1978) .
- 68- J . B. Birks , J . Res , Nat , Bur , Stand and Chem , 80A ,389, (1976)
- 69- D . Ricard and J . Chem . Phys , 63 ,3841 , (1975).
- 70- B .G. Huth , and M .R . Kagan , J . Appl . Phys , 40, 5145 , (1969).
- 71- K . K . Rohat gi – Mukheriee , Indian J . Chem , 31A ,500 , (1992).

- 72- I . L. Arbeloa , J . Photochem , 14 ,97 , (1980).
- 73- Y . Degani , I . Willner and Y . Haas , Chem . Phys . Lett , 104 ,496.
- 74- V . E . Korobov and A . K . Chibisov , Opt . Spectry , 38 ,706 .
- 75- R . Reisfeld , R . Zusman , Y . Cohen and M . Eyal , Chem . Phys . Lett , 147 ,142 , (1988).
- 76- J . Muto , J . Phys . Chem , 80 ,1342 , (1976).
- 77- C . V . Shank , A . Dienes , A . M . Trozzolo and J . A . Myer , Appl . Phys , Lett , 16 ,405 , (1970).
- R . C . Weast , M . J . Astle and W . H . Beyer , "Handbook of Chemistry and Physics " , CRC Press INC . (1988 – 1989) .
- 78- N. J. Turro, "Modernmolecular photochemistry",Binjamin and Cummings Co., CA, (1979) .
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/orcein#section=top>
- 79- Ph. D. Thesis, University of Berlin, (2004).
- 80- W. Demtröder, "Atoms ,Molecules and Photons", Springer Berlin Heidelberg New York, (2010).
- 81- Grant, R. Fowels, " Introduction to modern optics" , holt Rinehart and Winston ,Inc., second , 1975 .
- 82- حسن الشربيني , بتول الخياط , صبحي كمال حسون , " البصريات الفيزيائية " , جامعة بغداد \ كلية التربية , (1982).
- 83- J. Klinowski, "High-Resolution Molecular Spectroscopy Electronic Spectroscopy", University of Cambridge , (2005).
- 84- M. Hemerik, "Design of a Mid-Infrared Cavity Ring Down Spectrometer" , Technische University, Eindhoven, (2001).
- 85- R. S. Ram et al. , "The Ground State of WO",Chem.Phys. Lett.,343:437-445,(2001).

- 86- M. Dulick et al. , "Far- and Mid- Infrared Emission Spectroscopy of LiH and LiD", J.Mol. Spectr.188,14-26,(1998).
- B.Herman et al., " Basic Concepts in Flouresncence" , Microscopy Resurce Center , (2012).
- 87- التحليل الآلي، د. معين اسكندر، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل(1994).
- 88- مدحت صبحي موسى النحال "دراسة الخواص الطبقية والحرارية لبعض الجزيئات الهيدروكسيلية " (رسالة ماجستير)، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (2004).
- 89- W. J. Hehre, " Gaussian 03 Quantum Chemistry Program Exchange, Program" No. 237,( 1970).
- 90- Young, David, "Appendix A. A.2.4 Gaussian". Computational Chemistry. Wiley-Interscience. p. 336, (2001).
- 91- V. Kampen , "GAUSSIAN 80, IBM Version". QCPE 15 (437) (1982)
- 92- Huson, A. , " Theoretical Spectroscopy Study of C<sup>12</sup>N<sup>14</sup> Diatomic Molecules" M.Sc. Thesis, College of Science of Woman University of Baghdad ,(2008) .
- 93- Hollas, J.M. , "Modern Spectroscopy" John Wiley and sons Ltd, The Atrium, Southern Cate Chionester, west Sussex PO19 8SQ, England ,(2004) .
- 94- Wilson, "Hand Book of Molecular physics and Quantum Chemistry" Vol.3 ,John Wiley and Sons Ltd, (2002).
- 95- Verhaegen et al. , "Mass spectrometric determination energy of B<sub>2</sub> J. Chem. Phys. ,37,1367, (1960).
- 96- F . L. Arbeloa , A.Costela and I . L. Arbeloa , J . Photochem . Photobiolog , 55 ,97, ( 1990).
- 97- J . B . Birks , (( Photophysics of Aromatic Moleculs )) , John Wiley & Sons , Ltd, (1970) .



- 98- A. H. Al – Wattar , M . D . Lumb and J . B . Birks ,((Organic Molecular Photophysics)),P.403.
- 99- K . H . Drexhage , ((Dyelasers )) , Chap . 4 .
- 100- Y . Matsunaga , H . Ikeda , K . Matsumoto and T . Fujioka J . Appl . Phys ,48 ,842 ( 1977).
- 101- K . K . Rohat gi – Mukherjee, ((Fundamental of Photochemistry)), Wiley Eastern Limited , (1978) .
- 102- J . B. Birks , J . Res , Nat , Bur , Stand and Chem , 80A ,389, (1976)
- 103- D . Ricard and J . Chem . Phys , 63 ,3841 , (1975).
- 104- B .G. Huth , and M .R . Kagan , J . Appl . Phys , 40, 5145 , (1969).
- 105- K . K . Rohat gi – Mukherjee , Indian J . Chem , 31A ,500 , (1992).
- 106- I . L. Arbeloa , J . Photochem , 14 ,97 , (1980).
- 107- Y . Degani , I . Willner and Y . Haas , Chem . Phys . Lett , 104 ,496.
- 108- V . E . Korobov and A . K . Chibisov , Opt . Spectry , 38 ,706 .
- 109- R . Reisfeld , R . Zusman , Y . Cohen and M . Eyal , Chem . Phys . Lett , 147 ,142 , (1988).
- 110- J . Muto , J . Phys . Chem , 80 ,1342 , (1976).
- 111- C . V . Shank , A . Dienes , A . M . Trozzolo and J . A . Myer , Appl . Phys , Lett , 16 ,405 , (1970).
- R . C . Weast , M . J . Astle and W . H . Beyer , "Handbook of Chemistry and Physics " , CRC Press INC . (1988 – 1989) .
- 112- N. J. Turro, "Modernmolecular photochemistry",Binjamin and Cummings Co., CA, (1979) .

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/orcein#section=top>